ÜBER DEN

# EINFLUSS VON SUBSTITUENTEN

AUF DIE

# UMLAGERUNGSGESCHWINDIGKEIT DESMOTROPER FORMEN

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN MATHEMATISCH-
NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT TÜBINGEN

VORGELEGT VON

**BENNO BRAHN**

AUS LAURAHÜTTE

ACAD.
LUDGBAT.
BIBL

**BERLIN** 1906.

DRUCK VON ROSENTHAL & CO., BERLIN.
RUNGESTRASSE 20.

Von der Fakultät angenommen

am 5. März 1906.

MEINEM VETTER
HUGO BRAHN
IN TREUER ANHÄNGLICHKEIT

Diese Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. O. Dimroth ausgeführt. Herrn Professor Dimroth sage ich für seine Mühe und stete Liebenswürdigkeit meinen verbindlichsten Dank. Besten Dank auch dem Leiter des Instituts, Herrn Professor Dr. Wislicenus.

O. Dimroth hat festgestellt,*) dass der aus Diazobenzolimid und Malonsäuremethylester entstehende 1 Phenyl — 5 triazolon — 4 carbonsäuremethylester in zwei desmotropen Formen zu existieren vermag. Diese waren leicht zugänglich und krystallisierten gut, vor allem aber zeigten sie sich durch die ausnehmend starke Acidität des Enols als besonders geeignet zur genauen Untersuchung des Isomerisationsprocesses. Die Leitfähigkeit ergab eine Dissociationsconstante 100 k = 1,5, es lag also eine Säure vor, die nach ihrer Affinitätsconstante erheblich stärker war als die meisten Carbonsäuren, trotzdem sie kein Carboxyl enthielt, sondern nach ihrer Constitution zu den Phenolen zu zählen war. Der Bestimmung des Enols neben dem Ketoester in organischen Lösungsmitteln durch einfache Titration mit Alkalien standen dennoch Schwierigkeiten entgegen. Unter diesen Umständen verläuft nämlich die Enolisierung des Ketoesters so rasch, dass die Titration gelösten Enols neben Ketoester mit Alkalien nicht ausführbar war. Diese Schwierigkeiten wurden gehoben durch ein zuerst von Mohr vorgeschlagenes Verfahren, welches darauf beruht, dass in einer Lösung von Kaliumjodid und Kaliumjodat auf Zusatz von Säuren für je ein Äquivalent Säure ein Atom Jod in Freiheit gesetzt wird, welches durch Natriumthiosulfat bestimmbar ist:

$$6\,HCl + KJO_3 + 5\,KJ = 6\,J + 6\,KCl + 3\,H_2O.$$

Die starke Acidität des Enols beim Dimrothschen Ester ermöglichte für dieses die Anwendung des nur für starke Säuren anwendbaren Verfahrens. Die Ausscheidung des Jods war schon nach wenigen Minuten eine quantitative, während der Ketoester auch bei längerem Stehen

*) Annal. 335, 1; 338, 143.

mit Kaliumjodid und Kaliumjodat keine Spur Jodid ausschied. Mit Hilfe dieser Methode konnte also die Aufgabe gelöst werden, im vorliegenden Falle die Geschwindigkeit der desmotropen Umlagerung in exactester Weise zu messen. Diese Messungen der Umwandlungsgeschwindigkeit und des Gleichgewichts wurden von Dimroth in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt. Er fand dabei dass die Natur des Lösungsmittels und die Temperatur von eminenter Bedeutung sowohl für den Gleichgewichtszustand als auch für die Umwandlungsgeschwindigkeit sind. Letztere war am geringsten in Wasser, stieg in Methylalcohol und wurde in Äthylalcohol, Aceton, Äther und Chloroform immer grösser und grösser.

Stobbe hat eine Übersicht der Arbeiten gegeben, welche bisher über den Einfluss des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit der desmotropen Umlagerung ausgeführt worden sind. Er fasst das Resultat kurz so zusammen: Sauerstoffhaltige Lösungsmittel, also solche mit dissociierenden Eigenschaften, bewirken und beschleunigen sowohl die Enolisierung neutraler Ketoformen, als auch die Ketisierung acider Enolformen. Da sie dabei zu einer chemischen Verbindung nicht zusammentreten, ist ihre Wirkung als eine katalytische aufzufassen. Sauerstofffreie Lösungsmittel dagegen, wie Benzol, Chloroform usw., also diejenigen mit sehr geringer dissociierender Kraft, haben eine ausserordentlich geringe tautomerisierende Wirkung. Sie conservieren den jeweiligen Zustand einer tautomeren Substanz und wirken vielleicht sogar als Verzögerer der Umwandlungsreaction, also als Katalysatoren im negativen Sinne.

Nach den Resultaten von Dimroth war dieser Satz nicht mehr haltbar und wurde dahin modificiert: Zwischen der dissociierenden Kraft des Lösungsmittels und seiner Fähigkeit, tautomere Substanzen zu isomerisieren scheint eine Relation zu bestehen. Bei dem grössten Teil der bisher studierten Verbindungen ist die Umlagerungsgeschwindigkeit in gut dissociierenden Medien, wie

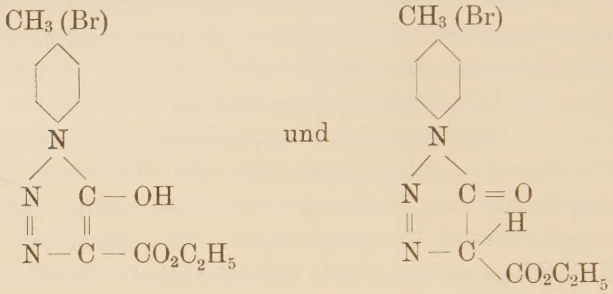
Wasser, Alcohol usw. am grössten und nimmt im allgemeinen in derselben Reihenfolge ab, wie die dissociierende Kraft abnimmt. Bei einer zweiten Gruppe von Verbindungen aber ist die Umlagerungsgeschwindigkeit in gut dissociierenden Medien am kleinsten und steigt mit abnehmender Dielektricitätsconstante an.

Das Gleichgewicht war bei diesen Verbindungen der Art, dass das Enol gegenüber dem Ketoester desto mehr begünstigt war, je grösser die Dielektricitätsconstante war. Auch dieses Resultat steht im Gegensatz zu dem von W. Wislicenus bei früher untersuchten Verbindungen gefundenen, bei denen gerade die nicht dissociierenden Lösungsmittel die Enolform begünstigten.

Übrig blieb noch die Feststellung des Einflusses, den substituierende Gruppen auf die Umlagerungsgeschwindigkeit Enol-Keto und auf das Gleichgewicht ausüben. Der Eintritt von Substituenten verändert auch die Acidität der Enole. Die Wirkung einer veränderten Acidität war schon von mehreren Forschern berücksichtigt worden und nach den bisherigen Arbeiten war Claisen zu folgendem Resultat gekommen: „Die Neigung zur Bildung der Hydroxylform tritt um so mehr hervor, je negativer oder je zahlreicher die mit dem Methankohlenstoff verbundenen Acylreste sind.“ Übereinstimmende Beobachtungen hatte Hantzsch bei seinen Arbeiten über die Desmotropie der Nitrokörper gemacht. Er sagt: „In den Molekülen $R \cdot CH_2 \cdot NO_2$ vergrössert zunehmende Negativität der Gruppe R die Stabilität der Isonitrokörper und natürlich auch zunehmende Positivität die Stabilität der echten Nitrokörper.“ Und an anderer Stelle: „Die Isonitrokörper ordnen sich hinsichtlich ihrer Stärke in derselben Reihenfolge wie hinsichtlich ihrer Stabilität, die labilsten Isonitrokörper sind zugleich die schwächsten, die stabilsten die stärksten Säuren.“

Dimroth liess zur Prüfung dieser Sätze durch Stahl Körper untersuchen, die sich von dem anfangs erwähnten Triazolester durch Eintritt von Methyl resp. von Brom in die Phenylgruppe ableiteten. Es waren dies der

1 — p — Bromphenyl — 5 oxytriazolcarbonsäureäthylester und die entsprechenden Ketoformen:




Der Tolyloxytriazolcarbonsäureester ist eine etwas schwächere Säure, der Bromphenylester eine etwas stärkere als der Phenyloxitriazolcarbonsäureester. Die Dissociationsconstanten sind folgende:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Tolyl | — | ester | 100 | K | = 1,6 |
| Phenyl | — | „ | „ | „ | = 1,5 |
| Bromphenyl | — | „ | „ | „ | = 2,0 |

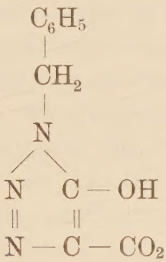
Das Ergebnis der Stahlschen Arbeit war folgendes: Die Geschwindigkeit der Umlagerung Enol → Keto nimmt in der Reihenfolge Tolyl-, Phenyl-, Bromphenyl-Oxytriazolcarbonsäureester zu und in derselben Reihenfolge nimmt die Menge des im Gleichgewicht vorhandenen Enols ab. Das bedeutet also, dass hier die Stabilität der Enole mit zunehmender Acidität abnimmt. Da dieses Resultat in direktem Gegensatz zu der von Claisen und Hantzsch aufgestellten Regel steht, müssen deren Sätze dahin modifiziert werden, dass bei Diketonen und Nitrokörpern zunehmende Acidität die Stabilität der Enole vermehrt, dass sie aber bei den Estern der Triazolreihe die Beständigkeit der Enole vermindert.

Bei den von Stahl hergestellten Tolyl- und Bromphenylestern war die Umlagerungsgeschwindigkeit so geändert, dass ersterer nur um ein geringeres langsamer, letzterer nicht unerheblich schneller in die Ketoverbindung überging, als der ursprüngliche Phenylester. Die Umlagerungsgeschwindigkeit des letzteren z. B. in Äthyl-

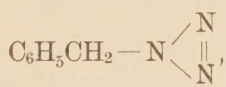
alcohol von $25^0 = 1$ gesetzt, war sie für den Tolylester = 0,93, für den Bromphenylester = 4,6.

Es interessierte nun die Frage, ob man durch Substitution von Gruppen, welche die Acidität des Esters erheblich stärker herabsetzten, auch eine erheblich geringere Umlagerungsgeschwindigkeit erreichen könne und ob man umgekehrt durch Einführung von stark acidifizierenden Gruppen die Umlagerungsgeschwindigkeit sehr bedeutend beschleunigen könne. Eine solche Untersuchung schien besonders zur Sicherung der aus der Arbeit Stahls gezogenen Schlüsse wünschenswert. Sie war die Hauptaufgabe der folgenden Arbeit.

Als Untersuchungsobjekt der ersten Art wurde der 1 Benzyl — 5 oxy — 123 Triazol — 4 carbonsäuremethylester gewählt, welchem die folgende Formel zukommt:



In ihm ist der Triazolring durch Vermittlung eines Methylens an die Phenylgruppe gekettet, so dass sich ein Körper von weit geringerer Acidität erwarten liess, als es der Phenylester ist. Seine Darstellung geschah durch Kondensation von Benzylazimid,



einer schwer zugänglichen, von Curtins zuerst dargestellten Flüssigkeit, mit Malonsäuremethylester und Natriummethylat. Man erhielt so das Natriumsalz des Enolesters, aus dem durch überschüssig verdünnte Säure der Enolester ausgefällt wurde. Dass dieser, wie zu erwarten stand, von grösserer Stabilität war, als die Phenyltriazolverbindung, gab sich leicht zu erkennen. Im

Gegensatz zu dieser lässt er sich aus heissen organischen Lösungsmitteln umkrystallisieren, ohne dass dabei Umlagerung eintritt. Aus Methylalcohol umkrystallisiert, gab er derbe weisse Würfel, die in verdünnter Sodalösung leicht löslich waren und in alcoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine dunkelrotbraune Färbung gaben. Die Krystalle hatten den Schmelzp. 119° und gaben geschmolzen eine dicke gelbe Flüssigkeit — den zugehörigen Ketoester. Dieser war in Sodalösung und Alkalien unlöslich, beim Stehen mit Alkalien wurde er unter Enolisation gelöst. Durch Natriummethylat konnte er wieder in das Enolnatriumsalz zurückverwandelt werden, zur Krystallisaton kam er selbst in flüssiger Luft nicht, sondern erstarrte hier zu einer leimartigen Masse, die zum Teil schon wieder zu schmelzen begann, als das Quecksilber noch gefroren war. Trotzdem der Ketoester weder krystallisierbar noch destillierbar ist, kann kein Zweifel bestehen, dass eine einheitliche Substanz vorliegt. Repräsentierte das Öl, wie dies bei andern desmotropen Verbindungen sicher oft der Fall ist, ein Gemisch von Enol und Ketoform im Gleichgewichtszustand, so würde sich dies durch die Eisenchloridreaktion und Titration sofort erweisen lassen. Der Enolester liess sich sowohl mit Kaliumjodid und Kaliumjodad, wie auch mit Baryumhydroxyd genau einbasisch titrieren. Auf den in Alcohol gelösten Kotoester wirkten Jodkali und jodsaures Kali auch nach längerem Stehen nicht ein, Baryumhydroxyd gab stimmende Titrationen, indem dabei das Alkali den Ester in seine Enolform umlagerte.

Die Messung der Umlagerungsgeschwindigkeit wurde in folgender Weise vorgenommen: Die Lösung des Enolesters in dem betreffenden Lösungsmittel wurde in den auf die gewünschte Temperatur genau eingestellten Thermostaten gebracht. Hatte sie dessen Temperatur angenommen, so wurden in bestimmten Zeitabschnitten Proben herauspipettiert und in das Gemisch von Kaliumjodid- und Kaliumjodatlösung einfliessen gelassen, wodurch die Umlagerung sofort gehemmt wurde. Man liess

dann ungefähr fünf Minuten stehen und titrierte das ausgeschiedene Jod mit n/50 Natriumthiosulfatlösung. Bei niedrig siedenden Lösungsmitteln und höheren Temperaturen wurden je zu einer Titration abgemessene Mengen in zugeschmolzenen Gläschen in den Thermostaten eingestellt.

Es war zu erwarten, dass der Umlagerungsprozess nach der Gleichung der monomolekularen Reaktionen verlaufen würde, also entsprechend der Gleichung $\frac{dx}{dt} = k$ $(a - x)$, wobei a die ursprünglich vorhandene und x die in Ketoester verwandelte Enolmenge zu bedeuten hat. Die durch Integration erhaltene Grösse für $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}$ blieb auch in der Tat während der Dauer der Umlagerung sehr gut konstant. Die Messungen wurden in Methylalkohol, Äthylalcohol und Aceton bei je zwei Temperaturen, in Chloroform zur Kontrolle des aussergewöhnlich hohen Temperaturcoefficienten bei drei Temperaturen ausgeführt. Die Resultate waren kurz folgende:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Methylalcohol | von | $50^0$ | $k = 0{,}000635$ |
| „ | „ | $60^0$ | $k = 0{,}00221$ |
| Äthylalcohol | „ | $50^0$ | $k = 0{,}00100$ |
| „ | „ | $60^0$ | $k = 0{,}00423$ |
| Aceton | „ | $40^0$ | $k = 0{,}00152$ |
| „ | „ | $50^0$ | $k = 0{,}00651$ |
| Chloroform | „ | $30^0$ | $k = 0{,}000941$ |
| „ | „ | $40^0$ | $k = 0{,}00618$ |
| „ | „ | $50^0$ | $k = 0{,}0396$ |

Man sieht aus diesen Zahlen, dass sowohl der Einfluss der Temperatur, wie auch der des Lösungsmittels ein enormer ist. Bezeichnet man als Temperaturcoefficienten den Wert $\frac{k_t + 10}{k_t}$ also den Quotienten der Umlagerungsgeschwindigkeit für zwei Temperaturen, die um $10^0$ auseinander liegen, so erhält man folgende Zahlen:

$\frac{k_t + 10}{k_t}$ für Methylalcohol = 3,5
„ „ Äthylalcohol = 4,2
„ „ Aceton = 4,27
„ „ Chloroform = 6,4
„ „ „ = 6,56

Der durch Messung bei drei Temperaturen revidierte und ganz gut übereinstimmende Temperatur-Coefficient in Chloroform ist wohl der höchste bisher gefundene. Auch beim Phenyloxytriazolcarbonsäureester war er in Chloroform (5,3) höher als in Äthylalcohol (4,5), erreichte aber nicht die Höhe wie hier.

Der ausserordentlich grosse Einfluss des Lösungsmittels wird deutlich ersichtlich, wenn man die Geschwindigkeit der Umlagerung in Methylalcohol = 1 setzt. Man erhält dann folgende Grössen:

Geschwindigkeit in Methylalcohol = 1
„ „ Äthylalcohol = 1,57
„ „ Aceton = 10,25
„ „ Chloroform = 62,29

Auch in unserem Falle nimmt also die Geschwindigkeit mit abnehmender Dielektrizitätskonstante sehr deutlich zu.

Rechnet man die Grössen der vorstehenden Tabellen, um sie mit den Grössen der von Dimroth beschriebenen Umwandlung des Phenylenolesters in den zugehörigen Ketoester vergleichen zu können, mit Hilfe der Temperaturcoefficienten auf 25° um, so erhält man die folgenden vergleichende Zahlen:

| | Phenylester | Benzylester |
|---|---|---|
| Methylalcohol | K = 0,0053 | 0,0000129 |
| Äthylalcohol | K = 0,01017 | 0,0000264 |
| Aceton | K = 0,0527 | 0,000197 |
| Chloroform | K = 0,27 | 0,000288 |

Hier zeigt sich der grosse, die Umwandlungsgeschwindigkeit hemmende Einfluss der Methylengruppe, deren Zwischentreten zwischen den Phenyl- und den Triazolkern den hier untersuchten Ester allein von dem von Dimroth früher untersuchten unterscheidet.

Zur Bestimmung des Gleichgewichtszustandes, der sich in den verschiedenen Lösungsmitteln einstellt, war es wünschenswert, zunächst einen Überschlag durchzuführen, um zu sehen, wieviel Zeit man benötigen würde, um sicher zu sein, dass sich das Gleichgewicht zwischen Keto- und Enolform eingestellt hat. Es war ja bei der Langsamkeit der Umlagerung, welche dieser Ester zeigt, zu erwarten, dass diese Zeiträume relativ bedeutende sein würden. Es wurde nun die Umwandlung des Enols als praktisch vollendet angenommen, wenn sie bis auf 0,01 % bewirkt war. Für die hierzu erforderliche Zeit galt dann die Gleichung: $K = \frac{1}{t} \ln \frac{100}{0{,}01}$ also $t = \frac{1}{k} \ln \frac{100}{0{,}01}$. Als Beispiel sei hier die Ausrechnung der Zeit beigefügt, die vergeht, bis im Äthylalcohol Gleichgewicht hergestellt ist. Als Temperatur wurde immer die Siedetemperatur des Lösungsmittels gewählt. In Äthylalcohol ist K bei $60^0 = 0{,}00423$, demnach ist K für $78^0$, die Siedetemperatur des Äthylalcohols bei einem Temperaturcoefficienten von 4,23 gleich 0,06049. Für die Zeit, nach der alles Enol bis auf 0,01 % in Keton verwandelt ist, gilt also in diesem Falle die Gleichung: $t = \frac{1}{0{,}06049} \ln \frac{100}{0{,}01} = 152$ Minuten. Es wurde demnach Enolester etwas länger als die ausgerechnete Zeit mit dem betreffenden Lösungsmittel im Sieden erhalten und dann mit Kaliumjodid und Kaliumjodat titriert. Umgekehrt wurde auch Ketoester zur Kontrolle mit dem Lösungsmittel gekocht, und es kamen sich die so erhaltenen Werte in beiden Fällen so nahe, dass der Mittelwert als wirkliches Gleichgewicht gelten konnte. Die so für die Siedetemperaturen der verschiedenen Lösungsmittel bis zur Herstellung des Gleichgewichts ausgerechneten Zeiten waren folgende:

| | | |
|---|---|---|
| Methylalcohol | t = 4532 Min. | = 75 St. 32 Min. |
| Äthylalcohol | t = 152 „ | = 2 „ 32 „ |
| Aceton | t = 648 „ | = 10 „ 48 „ |
| Chloroform | t = 33 „ | |

Interessant für den grossen Einfluss der Temperatur auf die zur Erreichung des Gleichgewichts nötige Zeit ist ein Vergleich der für Chloroform von $15^0$ und solches von $60^0$ erforderlichen Zeiten. t ist nämlich für $15^0$ = 220 Tage, für $60^0$ aber, wie wir oben gesehen haben, = 33 Minuten. Für Methyl- und Äthylalcohol wäre t bei niedrigen Temperaturen sogar grösser geworden, als die ganze für diese Arbeit zur Verfügung stehende Beobachtungszeit, in Methylalcohol von $15^0$ z. B. wäre das Gleichgewicht erst nach zwei Jahren und einigen Tagen erreicht worden. Die Resultate der Gleichgewichtsbestimmungen waren folgende: Im Gleichgewichtszustand sind enthalten:

In Methylalcohol 1 Teil Enol auf 43,64 Teile Ketoester.
In Äthylalcohal 1 Teil Enol auf 118 Teile Ketoester.
In Aceton 1 Teil Enol auf 285 Teile Ketoester.

In Chloroform (und auch in Benzol) war nach längerem Kochen Enol auch durch die Eisenchloridreaction nicht mehr nachweisbar.

Aus dem ermittelten Gleichgewicht und der bekannten Umwandlungsgeschwindigkeit Enol → Keto lässt sich auch die umgekehrte Umwandlungsgeschwindigkeit Keto → Enol berechnen. Bezeichnet man mit C die Concentration des Enolesters, mit $C_1$ diejenige des Ketoesters, mit k und $k_1$ die beiderseitigen Geschwindigkeitscoefficienten, so ist, da es sich um eine monomole kulare Reaktion handelt, $\frac{dC}{dt} = kC$ und $\frac{dC_1}{dt} = k_1C_1$, im Gleichgewicht ist $\frac{dC}{dt} = \frac{dC_1}{dt}$, also ist auch $k \cdot C = k_1C_1$ und $k_1 = \frac{k \cdot C}{C_1}$.

In dieser Gleichung bedeuten C und $C_1$ die Concentration im Gleichgewichtszustand, deren Verhältnis auf analytischem Wege festgestellt worden ist. Da auch k gemessen worden ist, lässt sich $k_1$, die Umwandlungsgeschwindigkeit des Ketoesters in den Enolester, leicht berechnen. Zu bemerken wäre hier, dass die Ketisierung keine vollständige war und deshalb streng genommen nicht die Ketisierungsgeschwingkeit des Enols, sondern die Differenz

der Umwandlungsgeschwindigkeiten der beiden Desmotropen zur Messung gekommen war. Hierdurch entsteht ein kleiner, übrigens ausrechenbarer, praktisch aber nicht in Betracht kommender Fehler. Für unseren Fall ergibt sich

für Methylalcohol $k_1$ bei $25° = \frac{0{,}0000129}{44} = 0{,}000000295$

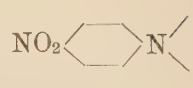
Äthylalcohol $k_1$ bei $25° = \frac{0{,}0000264}{115} = 0{,}000000229$

Aceton $k_1$ bei $25° = \frac{0{,}000197}{285} = 0{,}000000656.$

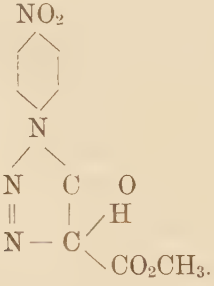
Man sieht, dass die Werte für $k_1$ viel näher aneinander liegen, als diejenigen von k. Das gilt auch für die Lösung in Chloroform, denn da in dieser im Gleichgewichtszustand unmessbar wenig Enolester vorhanden ist, müsste hier der grosse Wert von k auch durch eine sehr grosse Zahl dividiert werden.

Nachdem die Messungen der Umwandlungsgeschwindigkeit des 1 Benzyl — 5 oxy — 123 triazol — 4 carbonsäuremethylesters in den entsprechenden Ketoester den Dimroth'schen Satz, dass abnehmende Acidität bei den Estern der Triazolreihe die Stabilität der Enolform erhöhe und dass bei diesen Körpern die Umwandlungsgeschwindigkeit in gut dissociierenden Lösungsmitteln am kleinsten sei, auf das deutlichste bestätigt hatten, war die noch übrige Aufgabe, in den von Dimroth untersuchten Phenylester solche Gruppen einzuführen, welche seine Acidität stark erhöhen mussten. Man konnte dann erwarten, zu Körpern zu gelangen, welche sich zum Phenylester umgekehrt verhalten mussten wie der Benzylester, bei denen also die Umwandlungsgeschwindigkeit des Enol in den Ketoester eine sehr grosse und bei steigender Acidität unter Umständen sogar eine nicht mehr messbare sein musste. Als solche die Acidität erhöhende Gruppen versuchte man Nitrogruppen und Brom einzuführen.

Um in den Phenylester eine Nitrogruppe einzuführen, ging man vom Paranitranilin aus und stellte aus diesem über die Diazoverbindung und deren Hyperbromid

das Paranitrodiazobenzolimid  dar. Dieses

wurde wieder mit Malonsäuremethylester mit Hilfe von Natriummethylat condensiert, das Natriumsalz in viel Wasser gelöst und die Lösung mit verdünnter Salzsäure gefällt. Man erhielt einen weissgelben, in Eisessig und in sehr viel Alcohol löslichen Niederschlag. Krystallisierte man ihn aus Eisessig mehrmals um, so erhielt man weisse, am Licht sich allmählich wieder gelblich färbende Blättchen, welche den Schmelzp. 175° hatten, in verdünnter Sodalösung unlöslich waren und mit Eisenchlorid keine Enolreaction gaben. Die Analysen stimmten auf den erwarteten 1 Paranitrophenyl — 5 triazolon — 4 carbonsäuremethylester:

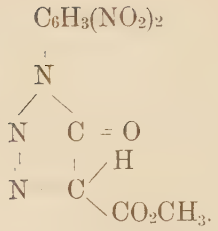


Die Condensation war also analog der des Diazobenzolimids vor sich gegangen, nur hatte das Natriumsalz bei der Fällung durch Säuren bei Zimmertemperatur und dem Umkrystallisieren aus heissen Lösungsmitteln sofort den Ketoester gegeben. Da sich bei der Fällung doch zunächst Enolester gebildet haben musste, der sich nur sehr schnell in die Ketoverbindung umgewandelt hatte, so konnte man nur dann hoffen, zu dem Enolester zu gelangen, wenn man den sehr grossen, die Umwandlung hemmenden Einfluss tieferer Temperaturen zu Hilfe nahm. Es wurde deshalb die Lösung des Natriumsalzes auf 0° abgekühlt, ebenso die zur Fällung nötige Säure. Fällte man unter diesen Umständen, saugte schnell ab und trocknete schnell, so erhielt man ein weisses Pulver, das sich im Gegensatz zum Ketoester leicht in Alcohol löste, mit

Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung und mit dem Ketoester übereinstimmende Analysen gab. Auf diese Weise war man also zu dem gewünschten Enolester gelangt. Dieser wandelte sich allerdings schon in der Zeit bis er trocken wurde und im trockenen Zustande selbst ziemlich schnell in den Ketoester um, so dass Titrationen mit Kaliumjodid und Kaliumjodat immer nur einen grösseren oder geringeren Prozentsatz an Enol nachwiesen und zwar im günstigsten gemessenen Fall an 90 %. Eine Messung der Umwandlungsgeschwindigkeit wurde so vorgenommen, dass frisch gefällter und möglichst schnell getrockneter Enolester mit auf 0° abgekühltem Methylalcohol angeschüttelt, schnell unter Eiskühlung filtriert und das in schmelzenden Eis stehende Filtrat in bestimmten Zeiträumen titriert wurde, nachdem sich die Temperatur auf 0° eingestellt hatte. Man erhielt bei 0° K = 0,01244. Nimmt man als Temperaturcoefficienten für 10° in Methylalcohol den beim nicht nitrierten Ester gefundenen 3,5 an, so ist hier k bei 25° in Methylalcohol = 0,2662 gegen k = 0,0053 beim Phenylester und k = 0,0000129 beim Benzylester. Setzt man die Geschwindigkeit der Umlagerung des letzteren = 1, so erhält man:

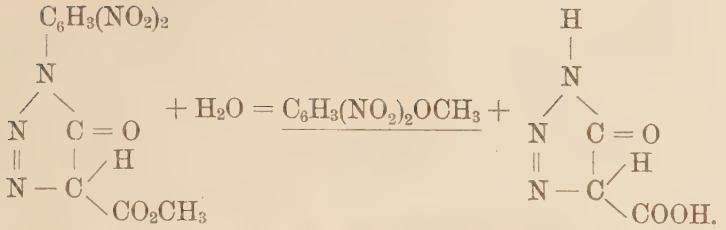
| | | |
|---|---|---|
| Benzylester | = | 1 |
| Phenylester | = | 411 |
| Nitrophenylester | = | 20636. |

Zu einem Dinitro-Abkömmlung des Phenylesters gelangte man, wenn man feingepulverten Phenylketoester bei höchstens — 4° in rauchende Salpetersäure langsam eintrug. Die dunkle Lösung wurde allmählich in Eiswasser gegossen und der braune Niederschlag aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhielt so weisse in Büscheln auskrystallisierende Nadeln, die in der Flamme verpufften, den Schmelzpunkt 195° hatten und mit Eisenchlorid keine Enolreaction gaben. Die Analyse erwies sie als 1 Dinitrophenyl — 5 triazolon — 4 carbonsäuremethylester



Zu dem Natriumsalz des entsprechenden Enolesters gelangte man auf die übliche Weise, indem man molekulare Mengen des feingepulverten Ketoesters mit wenig Methylalcohol anschüttelte und mit molekularen Mengen Natriummethylat versetzte. Es erfolgte Lösung und nach längerem Stehen in Eis erstarrte die Masse zu einem Krystallbrei, welcher aus wenig Wasser umkrystallisiert wurde. Man erhielt so rotgelbe, tafelförmige, kleine Krystalle, welche sich in viel kaltem Wasser leicht lösten. Die alcoholische Lösung gab mit Eisenchlorid schwache Enolreaction. Der Versuch einer Darstellung des reinen Enolesters wurde, entsprechend der des Mononitrophenylesters so ausgeführt, dass die wässrige Lösung des Natriumsalzes auf 0° abgekühlt und mit ebenso kalter Säure gefällt wurde. Der weisse, feine Niederschlag wurde sehr schnell abgesaugt und in Alcohol gelöst; die Lösung gab mit Eisenchlorid keine Enolreaction und mit Kaliumjodid und Kaliumjodat keine Jodausscheidung. Der Schmelzpunkt war 195°, also wieder der des Ketoesters. Der Eintritt von zwei Nitrogruppen in das Molekül hatte also die Geschwindigkeit Enol⟶ Keto so vermehrt, dass eine Enolform nicht mehr nachweisbar war.

Die methylalcoholische Mutterlauge des Natriumsalzes schied freiwillig, beim Eindampfen ziemlich reichlich, Nadeln aus, welche sich aus viel heissem Wasser umkrystallisieren liessen. Man erhielt so nur noch schwach gelbliche, mehrere cm lange, flache Nadeln vom Schmp. 88°. Eigenschaften und Analyse erwiesen den Körper als 2 · 4 · Dinitroanisol. Seine Entstehung hatte man sich wohl so zu denken:

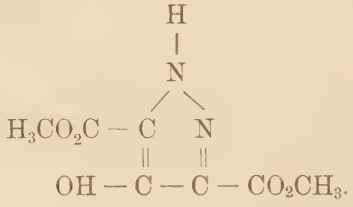



Es entspricht diese Spaltungsreaction der Erfahrung, dass stickstoffhaltige Gruppen im Benzolkern leicht durch Hydroxyl ersetzt werden können, wenn die o. und p. Stellung durch eine Nitrogruppe besetzt ist. So erhält man bekanntlich aus 2 · 4 · Dinitranilin leicht Ammoniak und Dinitrophenol, aus 2 · 4 · Dinitrophenylazid Stickstoffwasserstoff und Dinitrophenol. Wurde die alcoholische Mutterlauge des Natriumsalzes mit verdünnter Säure gefällt, so gab sie einen geringen Niederschlag eines gelblichen, mit Eisenchlorid schwache Rötung gebenden Körpers, der aber seiner geringen Ausbeute wegen nicht weiter untersucht wurde.

Auch ein Verseifungsversuch des Dinitroketoesters wurde unternommen. Der Ester wurde mit 10 % wässriger Natronlauge vorsichtig nur so lange erwärmt, bis Lösung eingetreten war. Diese schied beim Erkalten reichlich goldgelbe, in Büscheln krystallisierende Nadeln ab, die durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt wurden. Ihre Analyse und ihre sonstigen Eigenschaften liessen, in Analogie zur Entstehung des Dinitroanisols als Nebenprodukt bei der Darstellung des Natriumsalzes aus dem Ketoester, an das Natriumsalz des 2 · 4 · Dinitrophenols denken. Wirklich erwiesen sich die durch Säure ausgefällten Krystalle durch Eigenschaften, Aussehen und Schmp. 113,5° als 2 · 4 · Dinitrophenol.

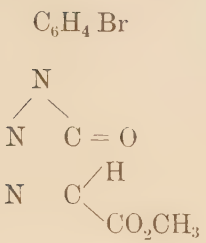
Weiterhin wurde versucht, statt des Stahl'schen Monobromäthylesters einen stärker bromierten Methylester darzustellen, der dann grössere Geschwindigkeit der Desmotropen hätte erwarten lassen. Dazu wurde zunächst vom Tribromdiazobenzolimid ausgegangen, welches aus Tribromanilin über dessen Diazoverbindung

und das Hyperbromid dargestellt wurde. Das Tribromdiazobenzolimid wurde wieder mit Malonsäuremethylester und Natriummethylat condensiert, das Natriumsalz in Wasser gelöst und mit Säure gefällt. Die Fällung gab, aus Methylalcohol umkrystallisiert, weisse Krystalle vom Schmp. 233°, deren alcoholische Lösung mit Eisenchlorid stark violette Enolreaction gab. Diese Farbreaction und Schmp. 233° liessen vermuten, dass derselbe Körper vorlag, der bei der Condensation des Diazobenzolimids mit Malonsäuremethylester als Nebenprodukt aufgetreten war, nämlich der 4 Oxypyrazol — 3 · 5 · Dicarbonsäuremethylester



Auch die Analyse bestätigte die Indentität mit diesem Körper, dessen Entstehen man sich in derselben Weise vorzustellen hatte, wie dies Ann. 224, 107 geschildert ist. Nach Analogie der Synthese mit Diazobenzolimid, bei der in der Mutterlauge Anilin vorhanden war, musste hier in der Mutterlauge Tribromanilin nachzuweisen sein. In der Tat wurde dieses, kenntlich durch Krystallform und den Schmelzp. 119°, reichlich in der Mutterlauge gefunden.

Nun wurde versucht, ebenso wie durch Nitrierung des Phenylketoesters zwei Nitrogruppen in den Phenylkern eingetreten waren, durch Bromierung des Ketoesters einen mehrfach bromierten Ester darzustellen. Je einem in Eisessig gelösten Molekül des Ketoesters wurden drei Moleküle Brom hnzugefügt. Es erfolgte freiwillige Krystallisation. Die Nadeln, aus Eisessig umkrystallisiert, hatten den Schmelzp. 166° und gaben mit $FeCl_3$ keine Enolreaktion. Die Analyse zeigte, dass ein nur einfach bromierter Ester vorlag, dem man die Formel zuschreiben musste:



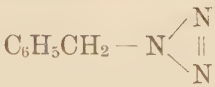
Dass hier das Brom wirklich im Kern und zwar in der Parastellung sass, wurde nachgewiesen, indem man auf Phenyltriazolcarbonsäureäthylester ein Molekül Brom einwirken liess und so denselben Körper erhielt wie Stahl, der vom Monobromdiazobenzolimid ausgegangen war und diesen mit Malonsäuremethylester und Natriummethylat condensiert hatte.

Weiterhin wurde nochmals ein Molekül Phenylketoester und drei Moleküle Brom, beide in Eisessig gelöst, zusammengebracht, doch wurde diesmal, um das Ausfallen des Monobromprodukts zu verhindern und eine stärkere Bromierung zu ermöglichen, in der Wärme gearbeitet. Trotzdem wurde wieder nur dasselbe Monobromprodukt erhalten.

Zuletzt wurde noch versucht, vom Monobromketoester auszugehen und diesen weiter zu bromieren, indem man zu einem Molekül desselben zwei Moleküle Brom, beide Bestandteile in Chloroform gelöst, hinzufügte. Hierbei erhielt man ein öliges Produkt, das nach längerem Stehen plötzlich krystallinisch erstarrte und, aus Alcohol umkrystallisiert, weisse, regelmässig von einem Punkte ausstrahlende Nadeln gab. Der Schmelzpunkt 79°, Aussehen und Eigenschaften erwiesen den Körper als 2. 4. — Dibromanilin.

# EXPERIMENTELLER TEIL.

## Zur Darstellung des Benzylazids



Das Benzylazid wurde nach der Vorschrift von Curtius und Wohl dargestellt.*) Man reduzierte Benzalazin $C_6H_5CH = N - N = CH \cdot C_6H_5$ mit Natriumamalgam zum Benzalbenzylhydrazon $C_6H_5 \cdot CH = N - NH - CH_2C_6H_5$, erhielt aus diesem durch Spaltung mit Salzsäure Benzylhydrazin und behandelte dieses mit Natriumnitrit. So gelangte man zum Nitrozobenzylhydrazin $C_6H_5CH_2 - C(NO)NH_2$, welches beim schwachen Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure endlich das Benzylazid gab. Zu bemerken ist, dass das als Zwischenprodukt auftretende Benzalbenzylhydrazon bei der Zersetzung mit verdünnter Säure und Abdestillation des Benzaldehyds mit siedenden Wasserdämpfen sich nicht, wie in der Vorschrift von Curtius angegeben, fast quantitativ in salzsaures Benzylhydrazin und in Benzaldehyd umsetzt, sondern dass ein sehr erheblicher Teil verharzt. Auch vorherige Umkrystallisation aus Ligroin änderte hieran nur wenig. Weiterhin wurde bemerkt, dass das ursprünglich vorhandene Benzalbenzylhydrazon in Ligroin schwer löslich war, wurde es dagegen in Äther gelöst, die Lösung mit Salzsäuregas gefällt und aus der salzsauren Verbindung durch Ammoniak die Base wieder frei gemacht, so war diese in Ligroin viel leichter löslich als die ursprüngliche. 0,5 der ursprünglichen Base wurden fein gepulvert und mit 10,0 Ligrion eine Stunde lang geschüttelt. Die abfiltrierte Lösung enthielt 0,014 der Base in 5 ccm Ligroin gelöst.

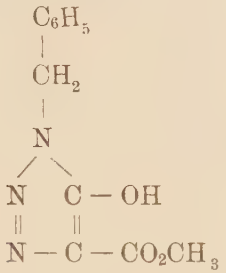
*) Journ. f. pr. Ch. 62, 90 u. 62, 94. Ber. 33, 2561.

Ebenso wurde die mit Ammoniak gefällte Base behandelt. Abfiltrierte 5 ccm der Ligroinlösung enthielten hier 0,155 der Base. Im ersten Falle waren also in 100 ccm Ligroin 0,28, im zweiten 3,10 der Base, d. h. über elfmal mehr gelöst. Auch der Schmelzpunkt war ein verschiedener, der der ursprünglichen Base lag bei 64°, der der durch Ammoniak gefällten bei 73°. Man könnte an die Isomerie $C_6H_5 \cdot CH_2 - N = N - CH_2 - C_6H_5$ und $C_6H_5 \cdot CH = N - NH - CH_2C_6H_5$ oder an geometrisch isomere Formen denken. Beim Fehlen sonstiger Verschiedenheiten dürfte hier wohl die letztere Annahme die grössere Wahrscheinlichkeit haben. Die Untersuchung der Isomeren wird durch ihre sehr schnelle Zersetzlichkeit, sie zerfliessen an der Luft nach kurzer Zeit zu einer zähflüssigen Masse, stark erschwert.

## Kondensation des Benzylazids mit Malonsäuremethylester.

2,3 Natrium wurden in 40 ccm absolutem Methylalcohol gelöst und nach dem Abkühlen 13,2 Malonsäuremethylester, dann 13,3 Benzylazid hinzugefügt. Die Flüssigkeit wurde zwei Tage lang am Rückflusskühler gekocht, dann mit Wasser angeschüttelt und die Lösung des Natriumsalzes mit verdünnter Salzsäure gefällt. Bei Eiskühlung erhielt man eine bräunliche, krystallinische Ausscheidung, die bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalcohol erst gelb, dann endlich rein weiss wurde. Die Krystallisation ging sehr langsam vor sich, erst nach Tagen war sie vollständig. Man erhielt so derbe, bei sehr langsamer und ruhiger Abkühlung bis centimetergrosse Hexäder. Sie hatten den Schmelzp. 119°, waren in kaltem Methyl-, Äthylalcohol und Benzol schwer, viel leichter in den erwärmten eben angeführten Flüssigkeiten löslich. Chloroform löste sie auch schon in der Kälte ziemlich schnell, Äther selbst in der Wärme fast gar nicht. In kalter verdünnter Sodalösung waren sie leicht löslich und ihre alcoholische Lösung gab mit Eisenchlorid eine sehr intensive rotbraune Färbung. Die zu-

letzt angeführten Eigenschaften liessen vermuten, dass hier der 1 Benzyl — 5 oxy — 123 triazol — 4 carbonsäuremethylester vorlag.



Die Analysen bestätigten diese Formel. 0,1265 Substanz gaben bei 742 mm und 16,8° 19,6 ccm N. 0,1260 Substanz gaben 0,2605 $CO_2$ und 0,055 Wasser.

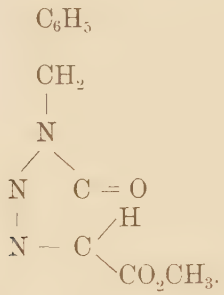
$C_{11} \cdot H_{11} \cdot N_3O_3$ soll haben

| | N | C | H |
|---|---|---|---|
| | 18,02 | 56,60 | 4,75 % |
| hatte | 17,81 | 56,35 | 4,84 % |

Der Benzylenolester liess, ebenso wie der Phenylester, eine genaue Titration mit Kaliumjodid und Kaliumjodat zu. 0,2332 des Enolesters wurden mit je 10 ccm einer Lösung von Jodkali (32 : 1000) und jodsaurem Kali (5 : 1000) übergossen. Verbraucht wurden 50,4 ccm einer n/50 $Na_2S_2O_3$-Lösung, berechnet waren 50,0 ccm. Auch wurden je 0,2332 des Enolesters in Methyl-, Äthylalcohol und Aceton gelöst, Kaliumjodid- und Kaliumjodatlösung hinzugefügt, 5 Minuten stehen gelassen und mit n/50 $Na_2S_2O_3$-Lösung titriert. Statt der berechneten 50,0 ccm Titerflüssigkeit wurden verbraucht 50,2, 50,7 und 50,6 ccm.

Beim vorsichtigen Schmelzen des Enolesters im Metallbade erhielt man eine gelbe dicke Flüssigkeit. Durch Abkühlen war sie nicht zum Krystallisieren zu bringen und selbst in flüssiger Luft erstarrte sie nur zu einem leimartigen, nicht krystallisierten Körper, der zum Teil schon wieder zu schmelzen begann, als das Quecksilber noch gefroren war. Mit Natriummethylat

gab diese Flüssigkeit wieder das Natriumsalz des Enolesters, es lag also der entsprechende Ketoester vor, der 1 Benzyl — 5 triazolon — 4 carbonsäuremethylester



Mit $Ba(OH)_2$ liess er sich genau titrieren. 1,6540 des Ketoesters wurden in Äthylalcohol gelöst und mit n 10 $Ba(OH)_2$ titriert. Als Indicator diente Phenolphtalein. Beim Zuträufeln des Alkalis trat zunächst immer Rötung ein, die aber nach kurzer Zeit wieder verschwand. Bleibende Rotfärbung wurde erreicht nach Zusatz von 71,3 ccm n/10 $Ba(OH)_2$, berechnet waren 70,9 ccm.

---

**Messung der Umlagerungsgeschwindigkeit.**

Die Geschwindigkeit der Ketisierung des Benzylenolesters in verschiedenen Lösungsmitteln wurde in derselben Weise gemessen, wie dies Dimroth bei früheren Messungen beschrieben hat. Die Titration geschah wieder durch Eingiessen der betreffenden Lösung in Kaliumjodid- und Kaliumjodat-Lösung und Bestimmung des in Freiheit gesetzten Jods mit $^1/_{50}$ normale Natriumthiosulfatlösung. Bei niedrigen Temperaturen wurde von der in den Thermostaten eingestellten Lösung eine bestimmte Menge nach gewissen Zeiten herauspipettiert. Bei höheren Temperaturen wurden je 10 ccm der betreffenden Lösung in Gläschen eingeschmolzen, die Gläschen nach der bestimmten Zeit herausgenommen, sofort in Eis eingestellt, geöffnet und mit dem betreffenden Lösungsmittel genau nachgespült. Die Lösungen des Enolesters waren stets ungefähr $^1/_{20}$ normal.

Umlagerung
in Methylalcohol Temp. 60°.

| t | Titer | 0,4343 k |
|---|---|---|
| 0 | 23,63 | |
| 60 | 20,60 | 0,000992 |
| 120 | 18,18 | 0,000949 |
| 180 | 15,85 | 0,000963 |
| 240 | 13,98 | 0,000950 |
| 300 | 12,22 | 0,000955 |
| 360 | 10,70 | 0,000945 |
| | Mittel | 0,000959 |

$K = 0{,}00221.$

Umlagerung
in Methylalcohol Temp. 50°.

| t | Titer | 0,4343 k |
|---|---|---|
| 0 | 26,48 | |
| 60 | 25,49 | 0,000276 |
| 120 | 24,54 | 0,000275 |
| 180 | 23,63 | 0,000275 |
| 240 | 22,72 | 0,000277 |
| 300 | 21,86 | 0,000277 |
| | Mittel | 0,000276 |

$K = 0{,}000635.$

Der Temperaturcoefficient für 10°

$$\frac{k_t + 10}{k_t} = 3{,}5.$$

Umlagerung
in Äthylalcohol Temp. 60°.

| t | Titer | 0,4343 k |
|---|---|---|
| 0 | 24,24 | |
| 50 | 19,59 | 0,00185 |
| 100 | 15,96 | 0,00182 |
| 150 | 12,93 | 0,00182 |
| 200 | 10,30 | 0,00182 |
| 250 | 8,23 | 0,00188 |
| 300 | 6,66 | 0,00187 |
| | Mittel | 0,00184 |

$K = 0{,}00423.$

Umlagerung
in Äthylalcohol Temp. 50°.

| t | Titer | 0,4343 k |
|---|---|---|
| 0 | 23,38 | |
| 60 | 22,01 | 0,000437 |
| 120 | 20,70 | 0,000440 |
| 180 | 19,49 | 0,000439 |
| 240 | 18,38 | 0,000434 |
| 300 | 17,37 | 0,000430 |
| 360 | 16,31 | 0,000435 |
| 420 | 15,35 | 0,000435 |
| 480 | 14,44 | 0,000436 |
| | Mittel | 0,000436 |

$K = 0{,}00100$

$$\frac{k_t + 10}{k_t} = 4{,}2$$

Umlagerung in Aceton (aus der Bisulfitverb.) Temp. 50°.

| t | Titer | 0,4343 k |
|---|---|---|
| 0 | 21,41 | |
| 15 | 19,39 | 0,00287 |
| 30 | 17,57 | 0,00297 |
| 45 | 16,21 | 0,00269 |
| 60 | 14,64 | 0,00288 |
| 90 | 11,91 | 0,00283 |
| 120 | 9,79 | 0,00283 |
| | Mittel | 0,00283 |

$K = 0{,}00651.$

Umlagerung in Aceton (aus der Bisulfitverb.) Temp. 40°.

| t | Titer | 0,4343 k |
|---|---|---|
| 0 | 23.73 | |
| 40 | 22,32 | 0,000665 |
| 80 | 21,01 | 0,000662 |
| 120 | 19,80 | 0,000655 |
| 220 | 16,97 | 0,000662 |
| 280 | 15,55 | 0,000656 |
| 330 | 14,34 | 0,000663 |
| | Mittel | 0,000665 |

$K = 0{,}00152$

$$\frac{K_t + 10}{k_t} = 4{,}27.$$

Umlagerung in Chloroform
Temp. 50°.

| t | Titer | 0,4343 k |
|---|---|---|
| 0 | 18,88 | |
| 30 | 5,85 | 0,0170 |
| 60 | 2,92 | 0,0170 |
| 90 | 1,31 | 0,0176 |
| | Mittel | 0,0172 |

$K = 0{,}0396.$

Umlagerung in Chloroform
Temp. 40°.

| t | Titer | 0,4343 k |
|---|---|---|
| 0 | 17,27 | |
| 15 | 15,75 | 0,00267 |
| 30 | 14,34 | 0,00267 |
| 60 | 11,92 | 0,00268 |
| 90 | 9,90 | 0,00269 |
| 120 | 8,18 | 0,00270 |
| 180 | 5,65 | 0,00270 |
| 240 | 3,94 | 0,00267 |
| | Mittel | 0,00269 |

$K = 0{,}00618$

$$\frac{k_t + 10}{k_t} = 6{,}40.$$

Umlagerung in Chloroform
Temp. 30°.

| t | Titer | 0,4343 k |
|---|---|---|
| 0 | 24,34 | |
| 45 | 23,33 | 0,000409 |
| 90 | 22,37 | 0,000407 |
| 135 | 21,41 | 0,000413 |
| 180 | 20,55 | 0,000408 |
| | Mittel | 0,000409 |

$$K = 0{,}000941$$

$$\frac{k\ 40°}{k\ 30°} = 6{,}56.$$

Für die Temperaturen von **50°** wurden also die folgenden Grössen gefunden:

| Lösungsmittel | k | Temperatur-coefficienten | Dielektricitäts-constanten f. 18° |
|---|---|---|---|
| Methylalcohol . | 0,000635 | 3,5 | 32,5 |
| Äthylalcohol . | 0,00100 | 4,2 | 21,7 |
| Aceton . . . | 0,00651 | 4,27 | 20,7 |
| Chloroform . . | 0,0396 | 6,5 | 4,95 |

Setzt man die Umlagerungsgeschwindigkeit in Methylalcohol bei 50° = 1 so erhält man folgende Zahlen: Geschwindigkeiten in

Methylalcohol = 1,00
Äthylalcohol = 1,57
Aceton = 10,25
Chloroform = 62,29

Rechnet man die gefundenen Constanten, um sie mit den Grössen der von Dimroth beschriebenen Umwandlung des 1 Phenyl — 5 oxy — 12,3 triazol — 4 carbonsäuremethylesters in das zugehörige Keton vergleichen

zu können, auf 25° um, so erhält man die folgenden Umwandlungsconstanten, die wegen der nicht durchgehenden Constanz der Temperaturcoefficienten auf völlige Genauigkeit allerdings keinen Anspruch machen können.

| Lösungsmittel | Benzylester k | Phenylester k |
|---|---|---|
| Methylalcohol . . . | 0,0000129 | 0,0053 |
| Äthylalcohol . . . | 0,0000264 | 0,01017 |
| Aceton . . . . . | 0,000166 | 0,0527 |
| Chloroform . . . | 0,000288 | 0,27 |

**Bestimmung des Gleichgewichtszustandes.**

Wie schon im theoretischen Teil gesagt ist, rechnete man aus, in welcher Zeit die Umlagerung bis auf 0,01 % vollständig vor sich gegangen sein musste. Erhitzte man so lange oder etwas länger, so war man sicher, dass der Gleichgewichtszustand erreicht war. Die erhaltenen Zahlen wurden revidiert, indem man auch umgekehrt vom Ketoester ausging und so zu denselben Mischungsverhältnissen gelangen sollte. Als Umwandlungstemperatur wurde stets die Siedetemperatur des Lösungsmittels gewählt. Die Zeitgleichung lautete, wie schon früher gesagt,

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{100}{0{,}01}, \text{ oder } t = \ln \frac{10000}{k} = \frac{9{,}2}{k}.$$

Für 66°, die Siedetemperatur des Methylalcohols, ist in unserem Fall $k = 0{,}00203$. Es gilt also die Gleichung $t = \frac{9{,}2}{0{,}00203} = 4532$ Min. = 75 Stund. 32 Min. Um in diesem Falle schneller zum Ziel zu gelangen, wurde so verfahren, dass je 1,166 Enol und Ketoester in methylalcoholischer Lösung in einer siedenden Kochsalzlösung von 110° im Einschlussrohr je 16 Stunden lang erhitzt wurden. Die Lösung des Enolesters verbrauchte dann noch 5,7 ccm $^1/_{50}$ n. $Na_2S_2O_3$-Lösung, die des Ketoesters 5,5 ccm. Nahm

man das Mittel, 5,6 ccm, als richtig an, so war im Gleichgewicht 1 Teil Enolester auf 43,64 Teile Ketoester vorhanden.

In Äthylalcohol ist für die Siedetemperatur 78° k = 0,06049. Die Zeitgleichung war hier also: $t = \frac{9,2}{0,06049}$ = 152 Minuten = 2 Stunden 32 Minuten. Es wurden also 0,4664 Enolester über die ausgerechnete Zeit hinaus am Rückflusskühler in Äthylalcohol im Sieden erhalten, dann wie vorher mit $n/_{50}$ $Na_2S_2O_3$ titriert. Verbraucht wurden 0,9 ccm, entsprechend einem Verhältnis von Enol zu Ketoester wie 1 : 110. Umgekehrt wurden 1,166 Ketoester mit Äthylalcohol gekocht; sie verbrauchten dann 2,1 ccm $n/_{50}$ $Na_2S_2O_3$, entsprechend einem Teil Enolester auf 118 Teile Ketoester.

In Aceton ist für die Siedetemperatur 56° k = 0,0142. Die Zeitgleichung lautet also: $t = \frac{9,2}{0,0142}$ = 648 Minuten = 10 Stunden 48 Minuten. 0,4664 Enolester, länger als die berechnete Zeit in Aceton im Sieden erhalten, verbrauchten noch 0,35 ccm $n/_{50}$ $Na_2S_2O_3$, entsprechend einem Teil Enolester auf 285 Teile Ketoester.

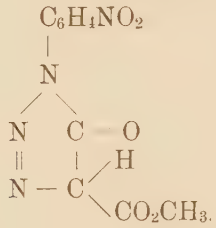
In Chloroform ist für die Siedetemperatur von 61° k = 0,2763, also $t = \frac{9,2}{0,2763}$ = 33 Minuten. 0,464 Enolester wurden 35 Minuten lang mit Chloroform gekocht. Nach dieser Zeit gab die Lösung weder auf Zusatz von Kaliumjodid und Kaliumjodat eine durch Stärke nachweisbare Blaufärbung, noch auch auf Zusatz von Eisenchlorid die Enolreaction. Es war also im Gleichgewicht Enolester nicht mehr nachweisbar. (Dasselbe Resultat gab übrigens auch mehrere Stunden mit Benzol gekochter Enolester.)

Von der Umwandlungsgeschwindigkeit Keto⟶Enol ist im theoretischen Teil Genaueres gesagt worden. Es möge noch einmal erwähnt werden, dass sie sich berechnen lässt aus der Geschwindigkeit der Umwandlung Enol⟶Keto und aus dem Gleichgewichtszustand. $k_1$, die Ge-

schwindigkeit Keto⟶Enol war $= \frac{k \cdot C}{C_1}$. Die Resultate für 25° waren:

$k_1$ in Methylalcohol = 0,000000295
$k_1$ in Äthylalcohol = 0,000000229
$k_1$ in Aceton = 0,000000656.

**1 p. — Nitrophenyl — 5 triazolon — 4 carbonsäuremethylester.**



Paranitranilin wurde in concentrierter salzsaurer Lösung diazotiert und aus der Lösung des Diazosalzes das gelbe voluminöse Hyperbromid durch in Bromkalilösung gelöstes Brom gefällt. Das Hyperbromid wurde gut gewaschen und in stark gekühlte wässrige Ammoniaklösung allmählich eingetragen. Man erhielt so das bräunliche Paranitrodiazobenzolimid, welches aus Alcohol umkrystallisiert wurde.

$$C_6H_4NO_2N_2Br + 4\,NH_3 = C_6H_4NO_2N_3 + 3\,NH_4Br.$$

Nun wurden 2,3 Natrium in 40 gr Methylalcohol gelöst, 13,2 Malonsäuremethylester und dann 16,4 des sehr fein gepulverten Paranitrodiazobenzolimids hinzugefügt. Die Mischung färbte sich rot und die Masse wurde schon in der Kälte fest. Der Niederschlag wurde abgesaugt, da er durch Beimengung von etwas unverändertem Imid nicht völlig in Wasser löslich war mit viel heissem Wasser ausgezogen und das Filtrat mit verdünnter Salzsäure gefällt. Die Fällung war in viel heissem Alcohol und in Eisessig löslich.

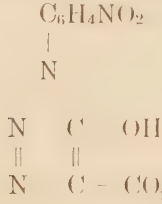
Krystallisierte man sie aus Eisessig um, so erhielt man schwach gelbe, am Licht sich dunkler färbende

Blättchen, welche in verdünnter Sodalösung unlöslich waren und in alcoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Enolreaction gaben. Ihr Schmelzpunkt war 175°. Die Annahme, dass der 1 — p — Nitrophenyl — 5 triazolon — 4 carbonsäuremethylester vorliege, wurde durch die Analyse bestätigt.

0,1220 Substanz gab bei 19° und 743 mm Druck 22,8 ccm N, 0,1830 Substanz gab 0,3061 $CO_2$ und 0,0555 $H_2O$.

| | C | H | N |
|---|---|---|---|
| Berechnet | 45,28 | 3,40 | 21,13 |
| Gefunden | 45,61 | 3,37 | 21,36 |

**1 — p — Nitrophenyl - 5 oxy — 123 triazol — 4 carbonsäuremethylester.**



Sehr fein gepulverter Ketoester wurde mit wenig Methylalcohol angeschüttelt und die äquivalente Menge Natriummethylat hinzugefügt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, durch Auflösen in Wasser und Filtration das erhaltene Natriumsalz des Enolesters von Spuren beigemengten Ketoesters befreit, das gelbe Filtrat auf 0° abgekühlt und mit ebenso kalter verdünnter Salzsäure gefällt. Die Fällung wurde sofort abgesaugt und möglichst schnell getrocknet. Der frisch dargestellte Enolester stellt ein weisses Pulver dar, das sich in Alcohol ziemlich leicht löste. Die Lösung gab mit Eisenchlorid intensive Enolreaction. Titrationen mit Jodkali und jodsaurem Kali zeigten, dass dem Enolester stets noch etwas Ketoester beigemengt war. Nur einmal wurden 24,8 ccm n/50 $Na_2S_2O_3$ statt der berechneten 25,0 ccm, also fast die theoretische Menge verbraucht. Gewöhnlich schwankte der Enolgehalt zwischen 60 — 80 pCt., auch im trockenen Ester nahm er bei längerem Liegen ziemlich schnell ab.

Analyse des Enolesters:

0,1270 Substanz gab bei 20° und 733 mm p. 24,2 ccm N.
0,2015 Substanz gab 0,3354 $CO_2$ und 0,0613 $H_2O$.

| | C | H | N |
|---|---|---|---|
| Berechnet | 45,28 | 3,40 | 21,13 |
| Gefunden | 45,41 | 3,37 | 21,41. |

**Messung der Umwandlungsgeschwindigkeit des Enol- in den Ketoester.**

Die Messung war natürlich nur bei sehr niedriger Temperatur möglich. 2 gr frisch gefällter und möglichst schnell getrockneter Enolester wurden mit 200 gr auf 0° abgekühltem Methylalcohol angeschüttelt und schnell unter Eiskühlung filtriert. Nachdem sich die Temperatur in schmelzendem Eis fest auf 0° eingestellt hatte, wurden in Zwischenräumen von je 10 Minuten je 20 ccm der Lösung herauspipettiert und wie früher mit Kaliumjodid und Kaliumjodat, dann mit Stärkelösung versetzt, darauf mit n/50 $Na_2S_2O_3$ titriert.

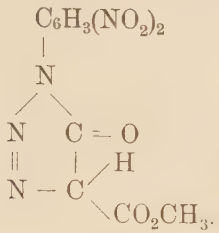
Umlagerung in Methylalcohol
Temperatur 0°.

| t | Titer | 0,4343 k |
|---|---|---|
| 0 | 3,60 | |
| 10 | 3,15 | 0,005799 |
| 20 | 2,75 | 0,005847 |
| 30 | 2,40 | 0,005870 |
| 40 | 2,10 | 0,005852 |
| | Mittel | 0,005842 |

$k = 0{,}01244.$

Nimmt man als $\frac{k_t + 10}{k_t}$ das in Methylalcohol beim nicht nitrierten Ester gefundene 3,5 an, so ist in unserem Falle k bei 25° = 0,2662 gegen 0,0053 beim Phenylester. Die Einführung einer Nitrogruppe hat also die Geschwindigkeit der Ketisierung um das 50fache erhöht.

**1 Dinitrophenyl — 5 triazolon — 4 carbonsäuremethylester**



10 gr 1 Phenyl — 5 triazolon — 4 carbonsäuremethylester wurden fein gepulvert sehr allmählich und unter Umrühren in 150 gr auf — 4° gehaltene rauchende Salpetersäure eingetragen. Es erfolgte Dunkelfärbung und, wenn die Temperatur auf über 0° stieg, Gasentwickelung. Die Lösung wurde ganz allmählich in Eiswasser eingegossen und der braungelbe Niederschlag aus Eisessig oder viel Aceton umkrystallisiert. Mehrmals mit Tierkohle aus Eisessig umkrystallisiert, gab er weisse Nadeln von Schmp. 195°, welche sich schwer in Alcohol, leicht in Chloroform, heissem Eisessig und heissem Aceton lösten. Sie verpufften in der Flamme, und ihre alcoholische Lösung gab mit Eisenchlorid keine Enolreaction. Die Analyse erwies sie al 1 Dinitrophenyl — 5 triazolon — 4 carbonsäuremethylester. 0,0913 Subst. gab bei 21° und 733 mm Druck 18,5 ccm N

0,1971 Subst. gab 0,2800 $CO_2$ und 0,0435 $H_2O$.

| | C | H | N |
|---|---|---|---|
| Berechnet | 38,80 | 2,28 | 22,70 |
| Gefunden | 38,71 | 2,43 | 22,81. |

Der Versuch zur Darstellung eines entsprechenden Enolesters wurde ebenso angestellt, wie beim Mononitroester. Molekulare Mengen des feingepulverten Ketoesters wurden mit sehr wenig Methylalcohol angeschüttelt und mit molekularen Mengen Natriummethylat versetzt. Es erfolgte Lösung und erst nach längerem Stehen erstarrte die Masse in Eis zu einem Krystallbrei. Das gelbe Natriumsalz war in kaltem Wasser leicht löslich und gab in alcoholischer Lösung mit Eisenchlorid Enolreaction.

Krystallisierte man es aus wenig Wasser mehrmals um, so erhielt man kleine, rotgelbe, unter dem Mikroskop tafelförmige Krystalle. 1,0162 dieser Substanz gab 0,2150 $Na_2SO_4$, entsprechend 7,07 pCt. Natrium, berechnet 6,96 pCt. Natrium.

Die wässrige Lösung des Natriumsalzes wurde wieder auf 0° abgekühlt und mit ebenso kalter verdünnter Salzsäure gefällt. Der weisse, feine Niederschlag wurde sehr schnell abgesaugt und getrocknet, gab aber in alcoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Enolreaction mehr. Der Schmp. war wieder 195°, also der des Ketoesters. Der Eintritt von zwei Nitrogruppen hatte also die Umwandlungsgeschwindigkeit Enol ⟶ Keto so vergrössert, dass eine Enolform nicht mehr erhalten werden konnte.

Die methylalcoholische Mutterlauge des Natriumsalzes schied freiwillig, beim Eindampfen ziemlich reichlich, gelbliche Nadeln aus, welche sich aus sehr viel heissem Wasser gut umkrystallisieren liessen. Sie waren dann nur noch ganz schwach gelblich, mehrere cm lang und flach. Ihr Schmelzp. war 88°. 0,1155 Substanz gab bei 23° und 733 mm Druck 14,8 ccm N.

Berechnet: 14,14 pCt. N
Gefunden: 14,25 pCt. N.

Diese Analyse und seine sonstigen Eigenschaften erwiesen den Körper als 2 · 4 · Dinitroanisol. Seine Entstehung hatte man sich so zu denken, wie es genauer im theoretischen Teil der Arbeit angegeben ist.

**Versuch, den Dinitroketoester zu verseifen.**

Dinitroketoester wurde feingepulvert mit 10 pCt.iger, wässriger Natronlauge nur so lange erwärmt, bis sich der Ester grade gelöst hatte. Die Lösung schied schon beim Erkalten reichlich goldgelbe, in Büscheln auftretende Nadeln eines Natriumsalzes ab, die sich leicht und intensiv gelb in Wasser lösten. In der Flamme verpufften sie heftig. Aussehen und Eigenschaften liessen, in gewisser

Analogie zur Entstehung des Dinitroanisols als Nebenprodukt bei der Darstellung des Natriumsalzes aus dem Dinitroketoester, an das Natriumsalz des 2 · 4 · Dinitrophenols denken. Die Analyse bestätigte diese Annahme.

0,2784 Substanz gab 0,0911 $Na_2SO_4$.
0,1160 Subst. gab bei 25° und 736 mm Druck 13,6 ccm N.
0,1043 Subst. gab bei 23° und 735 mm Druck 12,8 ccm N.
0,1362 Substanz gab 0,1591 $CO_2$.

| | Na | N | C |
|---|---|---|---|
| Berechnet | 10,28 | 12,50 | 32,14 |
| Gefunden | 10,60 | 13,02, 12,82 | 31,86. |

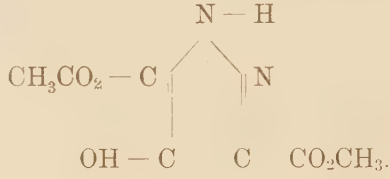
Die Kohlenstoffbestimmung wurde der Explosivität des Natriumsalzes wegen auf feuchtem Wege mittels Kaliumdichromat und Schwefelsäure ausgeführt. Fällte man die wässrige Lösung des Natriumsalzes mit Säure und krystallisierte die Fällung aus heissem Wasser um, so erhielt man hellgelbe Blättchen vom Schmp. 113,5°, — reines 2 — 4 Dinitrophenol.

## Versuche zur Darstellung eines 2 oder 3fach bromierten Phenylesters.

### Versuch über das Tribromdiazobenzolimid hinweg.

33 gr Tribromanilin wurden in 250,0 conc. Schwefelsäure gelöst, in die in Eis gestellte Lösung 100 gr Eisstückchen, dann allmählich ein bedeutender Überschuss einer Natriumnitritlösung eingetragen. Hierbei löste sich das in feiner Form ausgeschiedene Tribromanilin wieder auf. Die Lösung wurde in Eisstückchen eingetragen, filtriert und mit einer Lösung von 32,0 Brom in Bromkalilösung das gelbe Perbromid gefällt. Dieses wurde ausgewaschen, mit Wasser angerührt und in überschüssige wässrige Ammoniaklösung unter Kühlung eingetragen. Es schied sich braunes, zur Verharzung neigendes Tribromdiazobenzolimid $C_6H_2Br_3 — N\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}$ aus, welches durch Umkrystallisieren aus Methylalcohol gereinigt wurde.

Dann wurden 0,46 Natrium in 15 ccm Methylalcohol gelöst, 2,64 Malonsäuremethylester und darauf 7,12 feingepulvertes Tribromdiazobenzolimid hinzugefügt. Schon in der Kälte wurde die Mischung fest. Die Masse wurde abgesaugt, in Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure gefällt. Die Fällung gab, aus Methylalcohol umkrystallisiert, weisse Krystalle vom Schmp. 233°. Die alcoholische Lösung gab mit Eisenchlorid stark violette Enolreaction, es hatte sich also ein ganz anderer Körper als der erwartete gebildet. Schmelzpunkt und Eigenschaften liessen ihn als einen Körper erkennen, der bei der Condensation von Diazobenzolimid mit Malonsäuremethylester als Nebenprodukt aufgetreten war, namentlich als




Die Analysen stimmten darauf ein.
0,1486 Subst. gab bei 21° und 734 mm Druck 18,9 ccm N.
0,1326 Substanz gab 0,2035 $CO_2$ und 0,0481 $H_2O$.

| | C | H | N |
|---|---|---|---|
| Berechnet | 42,00 | 4,00 | 14,00 |
| Gefunden | 41,85 | 4,03 | 14,26. |

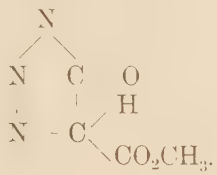
War bei der Synthese mit Diazobenzolimid in der Mutterlauge Anilin vorhanden gewesen, so musste bei der mit Tribromdiazolbenzolimid analog Tribromanilin in der Mutterlauge zu finden sein. Wirklich wurde solches, kenntlich durch Krystallform und den Schmelzpunkt 119°, in reichlicher Menge gefunden.

### Bromierung des Phenylketoesters.

Wie bei der Nitrierung des Ketoesters zwei Nitrogruppen in den Phenylkern eingetreten waren, so wurde versucht, durch Bromierung des Phenylketoesters einen mehrfach bromierten Ester darzustellen. Je einem in Eisessig gelösten Molekül des Phenylketoesters wurden

3 Moleküle Brom, ebenfalls in Eisessig gelöst, hinzugefügt. Es erfolgte freiwillige Krystallisation. Die Krystalle waren nur in sehr viel Methyl- und Äthylalcohol, leichter in Aceton und leicht in warmem Eisessig löslich. Aus letzterem umkrystallisiert, gaben sie Nadeln vom Schmelzpunkt 166°, deren alcoholische Lösung mit Eisenchlorid keine Enolreaction gab. Die Analyse ergab, dass ein nur einfach bromierter Ester vorlag, von der Formel also

$C_6H_4Br$




Brombestimmung nach Carius:

0,1520 Substanz gab 0,0962 Br.

0,1280 Substanz bei 18° u. 734 mm 16,2 ccm N.

0,1603 Substanz gab 0,2365 $CO_2$ und 0,0380 $H_2O$.

| | Br | C | H | N |
|---|---|---|---|---|
| Berechnet | 26,84 | 40,27 | 2,68 | 14,10 |
| Gefunden | 26,91 | 40,24 | 2,62 | 14,34. |

Dass hier das Brom wirklich in den Phenylkern eingetreten war, wurde auf folgende Weise festgestellt. Stahl hatte Monobromdiazobenzolimid mit Malonsäureäthylester condensiert und war so zu einem der vorstehenden Formel entsprechenden, also im Phenylkern bromierten, nur äthylierten Körper gelangt. Wir condensierten nun Malonsäureäthylester mit Diazobenzolimid und liessen auf ein Molekül des Produkts ein Molekül Brom einwirken. Dabei erhielten wir denselben Körper wie Stahl, der durch das gleiche Aussehen, die gleiche Krystallform, den Schmelzp. 138,5° und die gleiche Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln identificiert wurde. Hiernach durften wir mit Sicherheit annehmen, dass auch bei der Bromierung des Methylketoesters das Brom in den Kern und zwar in die p.-Stellung eingetreten war.

Weiterhin wurden nochmals ein Molekül Phenylketoester und drei Moleküle Brom, beide in Eisessig gelöst, zusammengebracht. Doch wurde diesmal, um das Austallen des Monobromprodukts zu verhindern und eine weitere Bromierung zu ermöglichen, in der Wärme gearbeitet. Trotzdem wurde wieder nur dasselbe Monobromprodukt vom Schmelzp. 166° erhalten.

Zuletzt wurde noch versucht, vom Monobromketoester auszugehen und diesen weiter zu bromieren, indem man zu einem Molekül desselben zwei Moleküle Brom, beide Bestandteile in Chloroform gelöst, hinzufügte. Hierbei erhielt man ein öliges Produkt, das nach längerem Stehen plötzlich krystallinisch erstarrte und, aus Alcohol umkrystallisiert, weisse, regelmässig von einem Punkt ausstrahlende Nadelbüschel gab. Der Schmelzpunkt 79°, Aussehen und Eigenschaften erwiesen es als 2 — 4 — Dibromanilin.

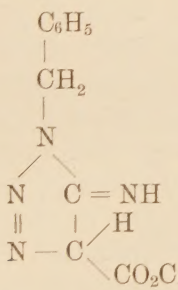
0.2017 Substanz gab bei 21° u. 735 mm 10.5 ccm N.
Berechnet 5.58 pCt. N. Gefunden 5.84 pCt.

# ANHANG.

**Condensation von Benzylazid mit Cyanessigsäuremethylester.**

Die Condensation wird in der üblichen Weise mit einer absolut alcoholischen Lösung von Natriummethylat ausgeführt. Das Reactionsprodukt wurde durch Wasser ausgefällt und aus Methylalcohol umkrystallisiert.

Man erhielt schöne weisse Nadeln vom Schmp. 177°, die in Methyl- und Äthylalcohol, auch in starker Salzsäure und ein wenig in heissem Chloroform löslich, dagegen in Wasser und in verdünnter Sodalösung unlöslich waren. Die alcoholische Lösung gab mit Eisenchlorid keine Enolreaction. Die Analyse zeigte, dass ein der Condensation mit Diazobenzolimid entsprechendes Produkt*) entstanden war, nämlich:



Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt trat Gasentwickelung und Isonitrilgeruch auf. Der von Dimroth und Werner dargestellte Phenyliminotriazolcarbonsäureester lagert sich beim Erhitzen teilweise in eine isomere

*) G. Werner, Condensat. v. Diazobenzolimid mit Cyaniden und Cyanessigester. Dissertat. Tübingen 1903.

Substanz um, welche dadurch charakterisiert ist, dass sie saure Eigenschaften besitzt. Nach der bei den Triazolcarbonsäureestern geltenden Regel durfte man erwarten, dass der Ersatz der Phenylgruppe durch Benzyl auch hier sich in der Weise geltend machen würde, dass bei der Benzylverbindung die saure Form von besonderer Beständigkeit ist. Doch konnte auffallender Weise eine solche nicht erreicht werden. 0,500 der Substanz wurden geschmolzen und die Schmelze in Alcohol gelöst. Die Lösung gab keine Enolreaction; sie wurde mit verdünnter Sodalösung geschüttelt und vom Niederschlag wurde abfiltriert. Die Sodalösung gab mit Säure keine Fällung von Enolester. Der getrocknete und gewogene Niederschlag betrug wieder 0,496 gr.

0,1428 Substanz bei 15,6° und 744 mm 30,0 ccm N.
0,1327 Substanz gab 0,2772 $CO_2$ und 0,065 $H_2O$.

| | C | H | N |
|---|---|---|---|
| Berechnet | 56,90 | 5,17 | 24,14 |
| Gefunden | 56,97 | 5,42 | 24,00. |

---

**Verseifung des Esters mit alcoholischer Natronlauge.**

1 gr des Esters wurde auf dem Wasserbade mit 2 gr Natriumhydroxyd, die in 20 gr. Methylalcohol gelöst waren, zwei Stunden lang erwärmt. Die Krystalle wurden abgesaugt, in Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure gefällt. Man erhielt Krystalle, die in heissem Methyl- und Äthylalcohol und in viel kochendem Wasser löslich, in Äther und Chloroform unlöslich waren. Aus Methylalcohol umkrystallisiert, hatten sie den Schmelzpunkt 170°, in kalter verdünnter Sodalösung waren sie löslich und ihre alcoholische Lösung gab mit Eisenchlorid eine schwache Enolreaction. Die Analyse ergab, dass die Methylgruppe verseift worden war. Gleiche Krystalle mit denselben Eigenschaften und demselben Schmelzpunkt erhielt man auch, wenn man den Ester statt mit alcoholischer Natronlauge mit Natriummethylat erwärmte, auch hier erfolgte Verseifung.

Analyse der mit alcoholischer Natronlauge behandelten Substanz:

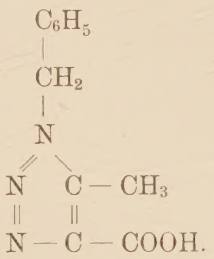
0,0631 Subst. gab bei 17,2° und 725 mm Druck 14,3 ccm N.
0,1735 Subst. gab 0,3512 $CO_2$ und 0,0731 $H_2O$.

| | C | H | N |
|---|---|---|---|
| Berechnet | 55,04 | 4,59 | 25,69 |
| Gefunden | 55,16 | 4,67 | 25,45. |

---

**Condensation von Benzylazid mit Acetessigester.**

Die Darstellung geschah ganz analog der von Dimroth angegebenen bei der Condensation von Diazobenzolimid mit Acetessigester.*) Nach diesem Verfahren erhielt man, wie dort, gleich die Säure selbst, nicht ihren Methylester. Es resultierten gelbliche Nadeln, die aus Methylalcohol umkrystallisiert wurden und auf die folgende Formel stimmende Analysen gaben:



0,2016 Substanz gab 0,4492 $CO_2$ und 0,0887 $H_2O$.
0,2105 Subst. gab bei 22° und 736 mm Druck 36,6 ccm N.

| | C | H | N |
|---|---|---|---|
| Berechnet | 60,83 | 5,07 | 19,35 |
| Gefunden | 60,71 | 4,89 | 19,48. |

*) Ber. 35, 1031.